

⑨ 日本国特許庁 (JP)
 ⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
 昭55-33473

⑫ Int. Cl.²
 C 07 D 209/08
 207/33
 401/06
 405/06
 409/06
 455/04
 C 09 B 11/02
 // B 41 M 5/12

識別記号
 7242-4C
 7242-4C
 6670-4C
 6670-4C
 6365-4C
 6736-4C
 6859-4H
 6609-2H
 103

序内整理番号
 7242-4C
 7242-4C
 6670-4C
 6670-4C
 6365-4C
 6736-4C
 6859-4H
 6609-2H
 ※

⑬ 公開 昭和55年(1980)3月8日
 発明の数 7
 審査請求 未請求
 (全 88 頁)

⑭ 置換(フェニルスルホニル)メタン類および
 それらの製造法

ロンビル・コンサート・ドライ
 ブ3590

⑮ 特 願 昭54-101151
 ⑯ 出 願 昭54(1979)8月8日
 優先権主張 ⑰ 1978年8月8日 ⑲ 米国(US)
 ⑳ 931654
 ㉑ 発明者 ポール・ジョセフ・シユミット
 アメリカ合衆国オハイオ州シャ

⑭ 出願人 スターリング・ドラッグ・イン
 コーポレーテッド
 アメリカ合衆国ニューヨーク州
 ニューヨーク・パーク・アベニ
 ュー90
 ㉒ 代理人 弁理士 湯浅恭三 外2名
 最終頁に続く

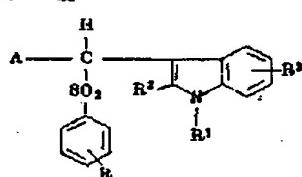
明細書

1 [発明の名称]

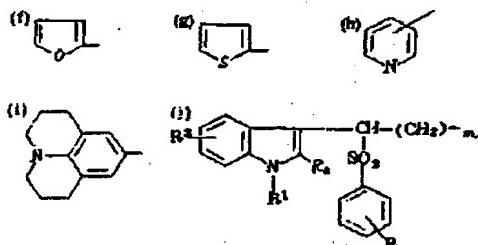
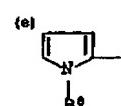
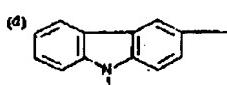
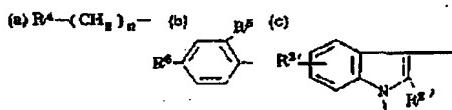
置換(フェニルスルホニル)メタン類およびそ
 れらの製造法。

2 [特許請求の範囲]

1 式 工



式中 A は



を表わし、

Rは水素、C₁～C₄アルキル、C₁～C₃アルコキシ、
 ヘキシ、エトロまたはアセトアミドの1つまたは2
 つを表わし、

R¹およびR²の少なくとも1つは水素、C₁～C₄アル
 キル、C₂～C₄アルケニル、ベンジルまたはベン
 ゼン環がヘキまたはC₁～C₄アルキルの1つまたは
 2つで置換されたベンジルを表わし、

R³およびR⁴の少なくとも1つは水素、C₁～C₄アルキ
 ルまたはフェニルを表わし、

各々、各インドリル系の5および/または6一
 位に存在するR⁵およびR⁶は各々水素、C₁～C₄ア

特開昭65-33473(2)

ルキル、C₁～C₃アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを表わし、R⁴は水素またはメチルを表わし。

R⁵は水素、アルキルが非第3C₁～C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁～C₃アルキル、C₁～C₄アルコキシまたはハロを表わし。

R⁶は水素、C₁～C₃アルキル、C₁～C₃アルコキシ、ハロ。アルキルが非第3C₁～C₄であるジアルキルアミノまたはアルキルが非第3C₁～C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたはC₁～C₃アルキルの1つまたは2つによって置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし。

R⁷およびR⁸は水素、C₁～C₃アルキルまたはフェニルを表わし。

nは0～10の整数を表わし、ただし0が0でありかつR⁵が水素またはメチルであるとき、R¹、R²およびR³は同時に水素であることはできず、そして。

mは0～6の整数を表わす。

の化合物。

2. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
3. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
4. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(フェニルスルホニル)]メタン。
5. [(4-メトキシフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
6. [(4-クメチルアミノフェニル)(2-フェニル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
7. [(4-ジメチルアミノフェニル)(3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
8. [(4-クメチルアミノフェニル)(2,5-

-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

9. [(4-クロロフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

10. [(4-メチルフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

11. [(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

12. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メトキシフェニル)]メタン。

13. [(4-クエチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-クロロフェニルスルホニル)]メタン。

14. [(4-クメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ドデ

シリフェニルスルホニル)]メタン。

15. [(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。

16. [ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

17. [(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

18. [(9-エチル-3-カルバゾリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

19. [(1-メチル-2-ピロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

20. [(2-フランイル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。

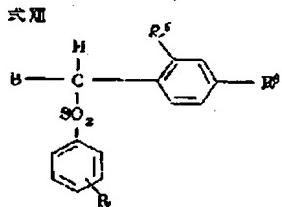
21. [(2-フュール)(1-エチル-2-メチ

特開昭66-33473(3)

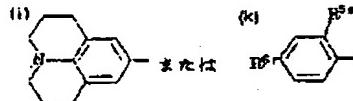
- ル-3-インドリル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。
22. [(2-チエニル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
23. [(2-チエニル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルカキシフェニルスルホニル)]メタン。
24. [(2-チエニル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-クロロフェニルスルホニル)]メタン。
25. [(2-チエニル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
26. [(2-チエニル) (1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (ベンゼンスルホニル)]メタン。
27. Aが2-ビリジニルである特許請求の範囲第1項記載の化合物。
28. [(2-ビリジニル) (1-ニカル-2-メ
- チル-3-イントリル) (4-メチルアミニルスルホニル)]メタン。
29. [(2-ビリジニル) (1-エカル-2-メチル-3-イントリル) (4-アセトアミドフェニルスルホニル)]メタン。
30. [(2-ユロビリジニル) (1-エカル-2-メチル-3-イントリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
31. [(メチル) (1-エカル-2-メチル-3-イントリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
32. [(ヨーヘキシル) (1-エカル-2-メチル-3-イントリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
33. [(メチル) (2-フェニル-3-イントリル) (4-メチルフェニルスルホニル)]メタン。
34. [1、4-ビス(1-エカル-2-メチル-3-イントリル)-1、4-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)]ブタン。
35. [1、5-ビス(1-エカル-2-メチル-

3-イントリル)-1、5-ビス(4-メチルフェニルスルホニル)]ベンゼン。

36. 式図



式中Bは式



を有し、

Rは水素、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドを表わし。

RgおよびRg'は水素、アルキルが非第3C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁~C₃アルキル、C₁~C₄アルコキシまたはハロを表わし。

R'は水素、C₁~C₃アルキルまたはハロを表わし、C₁~C₂アルコキシ、ハロ、アルキルが非第3C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第3C₁~C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし。

R''は水素、C₁~C₃アルキルまたはハロを表わし、そしてRまたはR''がジアルキルアミノである場合、R''はジアルキルアミノ（ここでアルキルは非第3C₁~C₄アルキルである）またはN-アルキルベンジルアミノ（ここではアルキルは非第3C₁~C₄アルキルでありかつベンジルはベンゼン環においてハロまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい）を表わすこともでき、そしてRまたはR''が水素以外である場合、R''はC₁~C₃アルコキシを表わすことができる。

の[(2-ヨ-4-R'-フェニル) (R-フェニルスルホニル)]メタン。

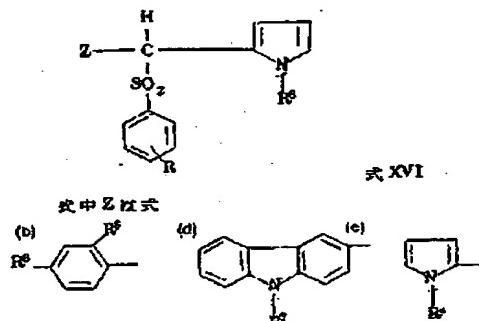
37. [(2-エトキシ-4-ジエカルアミノフェ

ル）（4-メトキシフェニル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

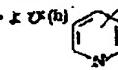
38. [（2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル）（4-メチルフェニル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

39. [（9-エロリジニル）（4-ジメチルアミノフェニル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

40. 式XVI



特許第65-33473(4)



の1つを有し。

Rは水素、C₁~C₁₂アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、エトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを複数し、

R'は水素、アルキルが非第三C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三C₁~C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてヘニまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを複数し、そして

R''およびR'''は水素、C₁~C₃アルキルまたはフェニルである。

の(4)(1-R'-2-ビロリル)(R-フェニルス

ルボニル)]メタン。

41. [（4-クロロフェニル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

42. [（4-メチルフェニル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

43. [（4-メトキシフェニル）（1-メチル-2-ビロリル）（ベンゼンスルホニル）]メタン。

44. [（4-メトキシフェニル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

45. [（2-チエニル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-アセトアミドフェニルスルホニル）]メタン。

46. [（2-チエニル）（1-メチル-2-ビロリル）（ベンゼンスルホニル）]メタン。

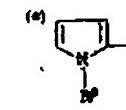
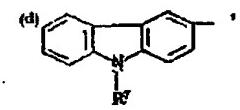
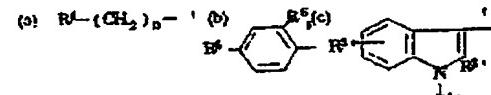
47. [（2-チエニル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

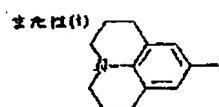
48. [（2-フランイル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

49. [（9-エチル-3-カルバゾリル）（1-メチル-2-ビロリル）（4-メチルフェニルスルホニル）]メタン。

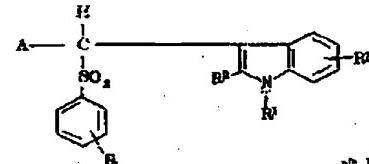
50. RがC₄~C₁₂アルキルではない特許請求の範囲1、27および36項のいずれかに記載の化合物。

51. 特別等モル鋼合において対応する1-R'-2-R'-5/6-R'-インドールを対応するR-フェニルスルフィン酸および対応する式A-CHOのアルデヒドと、触媒の存在で相互作用させて、Aが



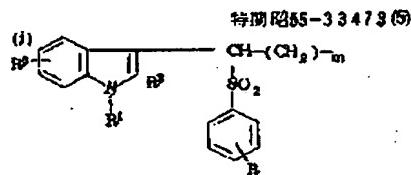


である式 I

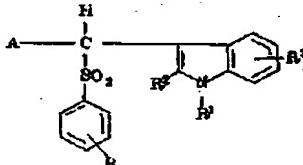


式 I

の化合物を製造するか、あるいはほぼ 2 モル割合の 1 - R - 2 - R' - 5 - 6 - R'' - インドールを経て 2 モル割合の R - フエニルスルフィン酸および 1 モル割合の対応する式 $(CH_2)_m(CHO)_n$ のジアルデヒドまたは 2、5 - ジ - $(C_1 \sim C_9 \text{アルコキシ})$ テトラヒドロフランと、触媒の存在下で相互作用させて、A が

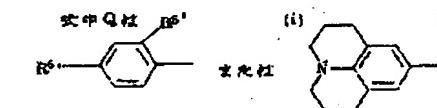
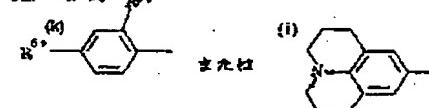


であり、2、5 - ジ - $C_1 \sim C_9 \text{アルコキシ}$ テトラヒドロフランを使用するときは得られた化合物におけるのが 2 である、式 I

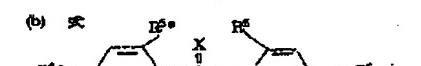


の化合物を製造することを特徴とする、特許請求の範囲第 1 または 1 および 5 に記載の化合物の製造法。

52. B が式

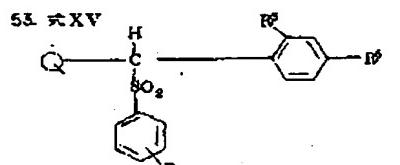


を有し、R は水素、 $C_1 \sim C_{12}$ アルキル、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、ヘロ、ニトロまたはアセトアミドの 1 つまたは 2 つを組みし、R' および R'' は水素、アルキルが非第 3 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシまたはヘロを表わし、そして R''' および R'''' は水素、 $C_1 \sim C_9$ アルキル、 $C_1 \sim C_9$ アルコキシ、ヘロ、アルキルが非第 3 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第 3 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてヘロまたは $C_1 \sim C_9$ アルキルの 1 つまたは 2 つにエリ位換されていてもよい N - アルキルベンジルアミノを表わす。の化合物を製造するにあたり、ほぼ等モル割合において対応する 2 - R - 4 - R' - ベンズアルデヒドを対応する式 Q - H の化合物および対応する R - フエニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させることを特徴とする方法。



ここで C = X は C = O、 $CHNH_2$ または $CHOH$ を表わす。

の 2 - R - 4 - R' - 2 - R'' - 4' - R''' - シフェニルメタン誘導体を式 R - $C_6H_4SO_2H$ の対応するフエニルスルフィン酸と相互作用させることを特徴とする方法。



式 XV

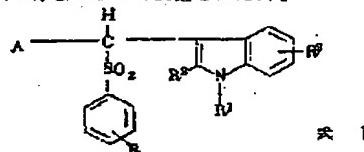
作用させることを特徴とする方法。

54. ほぼ等モル割合において対応する2-ヒドロ-4-*R'*-ベンゼンを対応する式Q-C(=O)の化合物および対応するホーフェニルスルフィン酸と、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第53項記載の方法の製法。

55. RがC₄~C₁₂アルキルではなく、そして触媒はルイス酸である特許請求の範囲第51または53項記載の方法。

56. ほぼ等モル割合において対応する1-ヒドロビロールをR-フェニルスルフィン酸および対応する式Z-C(=O)のアルデヒドと、触媒の存在下で相互作用させることからなる特許請求の範囲第40項記載の化合物の製造法。

57. 特許請求の範囲第52~56項のいづれかに記載の方針によつて製造された式I

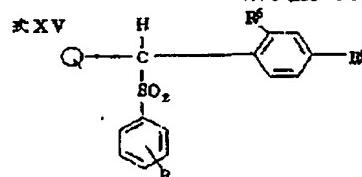


式 I

スルホニル】メタン、【ビス(インドリル)-ビス-(アリールスルホニル】アルカン、【ビス(アリール)(アリールスルホニル】メタン、【(ヘテリル)(ビロリル)(アリールスルホニル】メタン；【(アリール)(ビロリル)(アリールスルホニル】メタン、および【(アリール)(ヘテリル)(アリールスルホニル】メタンに關し、これらは着色剤顔料として、とくにカーボンレス複写紙の分野、たとえば、原紙系において、そして熱マーキング系において有用であり。そして本発明はさらに該化合物の製造法に関する。

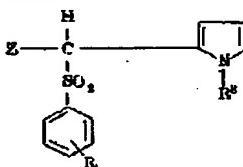
広く種々の構造のタイプの有機化合物のいくつかのクラスは、カーボンレス複写紙のための着色の顔料として有用であることが知られている。いつそう重要なタラメのうちで、次のものを述べることができる：フェノテアジン、たとえば、ベンゾイルロイコメチレンブルー；フタジン、たとえば、クリスタルバイオレットラトン；フルオラン。たとえば、2'-アエリノ-6'-ジエチル

特開昭55-234730



式 XV

また式XVI



式 XVI

の化合物。

3.【発明の詳細な説明】

本発明は、新規な置換(フェニルスルホニル)メタン、とくに【(アリール)(インドリル)(アリールスルホニル】メタン、【(ヘテリル)(インソリル)(アリールスルホニル】メタン、【(アルセウル)(インソリル)(アリールスルホニル】メタン。

アミノフルオランおよび2'-ジベンジルアミノ-6'-ジエチルアミノフルオラン；ミクラー(Michler)のヒドロールのアリールスルファイント塗りおよび種々の他のタイプの、商業的に受け入れられているカーボンレス複写紙に普通に用いられている着色の顔料物質、たとえば、米国特許2712507、2800457、3041269および4000087に示されているもの。先行技術の色形成剤の多くは1または2以上の欠点、たとえば、低い着色力、劣った光安定性、低い耐昇華性、標準のオフィス用コピー機、たとえば、ゼックス型のコピー機における色現像した形の低い枚写能力、および普通の有機溶媒中の低い溶解性に悩まされ、著者の欠点はそれゆえ既存複写紙における使用に対して十分な濃度のマイクロカプセル化した溶液を得るために希釈された高価な溶媒を使用することを必要とする。

Licari および Dougherty ら、Journal of the American Chemical Society, 76, 4039 (1954) 中に、ダラインおよび対応するスルフィ

ン酸またはその塩からなる一インドールメチルフニコルスルホンおよび3-インドールメチルピトルエンスルホンの製造および物理的性質を記載している。これらの化合物は制癌活性または微生物活性を有することが示されている。

Hellmann および Müller は、Chemische Berichte, 98, 638 (1965) 中に、酢酸とN,N-ジメチルホルムアミド中の活性水素含有インドール、パラカルボアレドヒドおよびスルフィン酸ナトリウム塩の相互作用からの3-ペニソーカルボニルメチルインドール、3-[ピートルオーリスルホニルメチル]インドールおよび3-[ピートロペニソーカルボニルメチル]インドールの製造および物理的性質を記載している。これらの化合物の实用性について示されている。

他の先行技術には、次のものが包含される: Treiba および Herrmann は、Hoppe-Seyler's Zeitschrift fuer Physiologische Chemie 299, 168-185 (1955) [Chemical Abstracts 50:9441 (1956)] 中に (2-メチル-3-イン

特開昭55-33473(7)

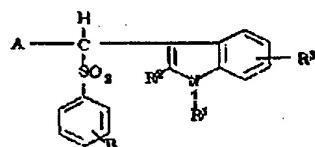
ドリル)(ドージメチルアミノフェニル)メタンバーコレートの製造および物理的性質を記載しており、米国特許3,995,088は、なかでも、常態で無色のロイコメチレン染料を表示しており、米国特許3,193,404はスルフィン酸およびベンズヒドロールの相互作用から誘導された一連の常態で無色の染料を表示しており、ドイツ公開明細2,245,322は、なかでも、置換ジフェニルメタンの酸化、引き続く式ZM(ここでZはアリールスルホニルであることを示す)Rは水素、またはナトリウム、カリウムもしくはアンモニウムの陽イオンである)化合物との反応により生成するといわれる化合物を表示しており、ドイツ公開明細2,208,611は酸性媒体中の適当なロイカラミンおよびスルフィン酸の結合による一連の化合物の製造法を表示しており、そして Hieberg は、Chemische Berichte, 50, 460-473 (1917) 中で、希塩酸中の4、4'-ビス(ジメチルアミノ)ベンズヒドロールとベンゼンスルホン酸との反応によるフェニル-[4、4'-ビス

(ジメチルアミノ)ベンズヒドリル]メルホンの製造および物理的性質を記載している。

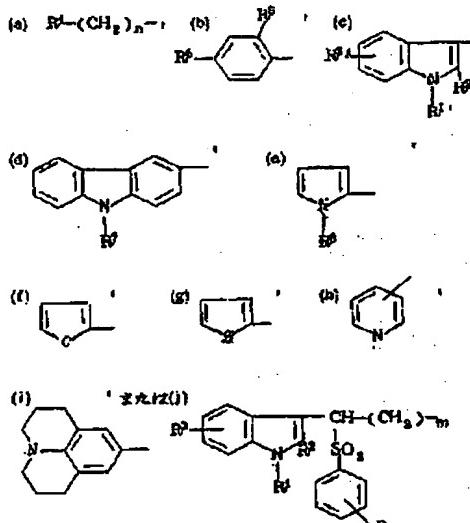
さて、われわれは、前述の Licari および Dougherty により、そして Hellmann および Müller により、記載されたタイプの化合物のクラスは軽基質により着色物質に容易に変わることを発見した。この性質により、これらの化合物は記録系および複写系において使用されるような熱マーキング系に導入するために有用である。

本発明は、感光複写系および熱マーキング系における前駆物質として有用である新規な(フニコルスルホニル)メタンを提供する。これらの化合物は、きわめてすぐれた着色力およびゼロクスコピー能力、および普通の溶媒中の高上した溶解性を有する着色した像を発現する。

本発明の1つの面は、式 I



式中 A は



ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを表わし。

R^2 および R^3 の組み合は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルケニル、ベンジルまたはベンゼン環がハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されたベンジルを表わし。

R^2 および R^3 の組み合は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフニユルを表わし。

R^2 および R^3 の組み合はそれらのそれぞれのインドリル系の1または6-位に存在し、そして水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_2 \sim C_4$ アルコキシ、ハロまたはニトロの1つまたは2つを表わし。

R^2 は水素またはメチルを表わし。 R^3 は水素、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし。

R^2 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_3$ アルコキシ。ハロ、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノまたはアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルでありかつベンジルがベンゼン環において

特開昭55-33473(3)

てハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つによって置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わし。

R^2 および R^3 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはフェニルを表わし。

R^2 は0~10の整数を表わし、尤だしあが0でありかつ R^3 が水素またはメチルであるとき、 R^2 、 R^3 および R^4 は同時に水素であることはできません。

そして

R^2 は0~6の整数を表わす。

の[(A)-(1-H)-2-R-5/6-R-3-インドリル)(R-フェニルスルホニル]メタンに関する。

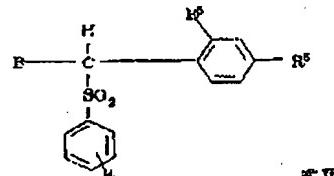
便宜上、式I内にいる化合物の種々の部分群を以該番号の式に書いて異なる式の番号で、次のように表わす：

差しの式	式の番号
(A)	X
(B)	II
(C)	III

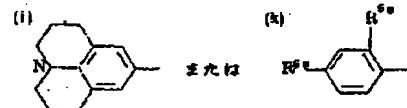
- (A) IV
- (B) V
- (C) VI
- (D) VII
- (E) IX
- (F) XI

その上、式IにおけるAがグループ(A)にあるとき、それは好ましくは2-ビリジル基であり、これらの2-ビリジル化合物を以該式Iの化合物といふ。

本発明の他の面は、式II



式中Rは式



を有し。

B、 R^2 および R^3 式Iにおいて上に定義したとおりである。

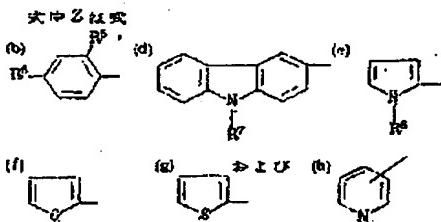
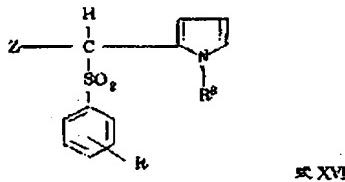
R^4 は水素、アルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルであるジアルキルアミノ、 $C_1 \sim C_3$ アルキル、 $C_1 \sim C_4$ アルコキシまたはハロを表わし。

R^4 は水素、 $C_1 \sim C_3$ アルキルまたはハロを表わし、そして R^4 または R^5 がジアルキルアミノである場合、 R^4 はジアルキルアミノ(ここでアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルキルである)またはN-アルキルベンジルアミノ(ここでアルキルが非第三 $C_1 \sim C_4$ アルカリでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたは $C_1 \sim C_3$ アルキルの1つまたは2つで置換されていてもよい)を表わすこともでき、そして R^4 または R^5 が水素以外である場合、 R^4 は $C_1 \sim C_3$ アルコキシを表わすことができる。

の〔R-(2-R'-4-R''-フェニル)〕メタンに關する。

便宜上、Rが式(I)をもつ式類の化合物を以後式群の化合物と呼び、一方Rが式(I')をもつ式類の化合物を式IVの化合物と呼ぶ。

本発明のほかの面は、式XVI



特開昭65-23473号の1つを有し、そしてR、R'、R''およびR¹は式Iにおいて上に定義したとおりである。

の〔R-(1-R'-2-ビロソル)〕メタンに關する。^(g)

便宜上、Rが式(I)、(I')をもつ式XVIの化合物を以後それぞれ式XVII、XVIII、XIXおよびXXの化合物と呼ぶ。

ここで使用する語「ハロ」はクロロ、フルオロ、ブロモおよびヨードを包含する。クロロは比較的コストが低く、必要なクロロ誘導中間体の製造が容易であるため。そして他のハログンはクロロよりすぐれた特徴の利点を与えないため、好みしいハロ誘導基である。しかしながら、他の前述のハロ誘導基も満足すべきものである。

アルキルが「非環三C₁~C₄アルキル」であるジアルキルアミノという語は、直鎖または分枝鎖であつてもよい飽和並環式基、たとえば、ジメチルアミノ、ジエチルアミノ、エチルアミノ、エチルメチルアミノ、ジプロピルアミノ、ジブチルアミノ、イソブチルアミノなどを意味する。

ここで使用するように、「C₁~C₄アルキル」「C₁~C₄アルコキル」とよび「C₁~C₄アルコキシ」という語は、飽和の1価の直鎖または分枝鎖の脂肪族炭化水素基、たとえば、メチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、イソブチル、1-ブチル、アミル、1-メチルブチル、3-メチルブチル、ヘキシル、イソヘキシル、ヘプチル、イソヘプチル、オクチル、イソオクチル、2-エチルヘキシル、ノエル、3-ニオチルヘプチル、エーデシル、ローウンデシル、エードデシル、ロートリデシル、ローケトラデシル、ローベンタデシル、ローケサデシル、ローヘプタデシル、ローオクタデシル、1、3、5-トリメチルヘキシル、1、5-ジメチル-4-エチルヘキシル、5-メチル-2-ブチルヘキシル、2-ブロピルノエル、2-ブチルオクタル、2-ペニチルノエル、1、2-ジメチルヘキサデシルなどを意味する。

「C₁~C₄アルコキシ」とよび「C₁~C₄アルコキシ」という語は、飽和の、非環式の、直鎖または分枝鎖の基、たとえば、メトキシ、エトキシ、ブロモ

キシ、イソブロボキシ、ブトキシ、Sec-ブトキシ、イソブトキシおよび1-ブトキシを意味する。

ここで使用するように、「C₂~C₄アルケニル」という語1個の單一二重結合を有する脂肪族基、たとえば、エチニル(またはビニル)、2-ブロベニル(またはアリル)、1-メチルエチニル(またはイソブロベニル)、2-メチル-2-ブロベニル、2-メチル-1-ブロベニル、2-ブチニルおよび3-ブチニルを意味する。

Rが式(I)～(I')を有する式Iの化合物は、ほぼ等分子比率で対応する1-R'-2-R''-5/6-R'-インドールをR-フェニルスルファン酸および対応する式A-COOのアルデヒドと酸素の存在で相互反応させることからなる第1方法によつて製造でき、ここでA、R、R'、R''、R¹、R²、R³、R⁴、R⁵およびR⁶は上に定義したとおりである。

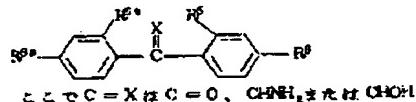
Rが式(I')をもつ式Iの化合物(式IVの化合物)は、ほぼ2分子の比率で対応する1-R'-2-R''-5/6-R'-インドールをほぼ2分子当量の対応

特明昭53-33473(1)

するR-フエニルスルフィン酸およびR-1分子当量の式 $(\text{CH}_2)_m(\text{CHO})_2$ の対応するアルデヒド、または適当な2、5-ジ(C₁~C₃アルコキシ)テトラヒドロフランと触媒の存在で相互反応させることからなる第2方法によつて製造でき。これでR、R'、R''およびR'''は式Iについて上に定義したとおりである。

式IVの化合物は、ほぼ等分子比で適当な2-IP-4-IP-ベンズアルデヒドを過量な式B-Hの化合物および適当なR-フエニルスルフィン酸と触媒の存在で相互作用させることからなる第3方法によつて製造できる。

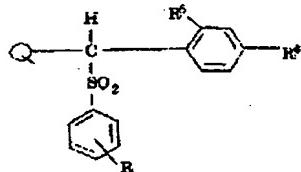
別法として、式IVのこれらの新規な化合物は、ドイツ公開明細書2243322および2208611および前述のHinsbergsの文献の方法に類似する第4方法により、すなわち、式



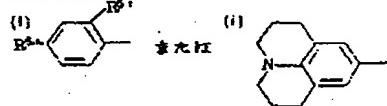
を表わす。

の2-IP-4-IP-2'-IP-4'-IP-シフエニルメタン誘導体を対応する式R-C₆H₄-SO₃Hのフエニルスルフィン酸と相互作用させることによつて製造できる。

また、前述の第3方法を用いて式XV



式中Rは



を有し、Rは水素、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、ニトロまたはアセトアミドの1つまたは2つを表わし、R'およびR''は水素、アルキ

ルが非第三C₁~C₄アルキルであるジアルキルアミノ、C₁~C₃アルキル、C₁~C₄アルコキシまたはハロを表わし、そしてR'およびR''は水素、C₁~C₃アルキル、C₁~C₃アルコキシ、ハロ、アルキルが非第三C₁~C₄アルキルであるアルキルアミノまたはアルキルが非第三C₁~C₄アルキルでありかつベンジルがベンゼン環においてハロまたはC₁~C₃アルキルの1つまたは2つにより置換されていてもよいN-アルキルベンジルアミノを表わす。の化合物は、R-フエニルスルフィン酸と対応する2-IP-4-IP-ベンズアルデヒドおよび対応する式Q-Hの化合物または対応する2-IP-4-IP-ベンゼンおよび対応する式Q-C₆IOの化合物とから、製造できる。

式XVIの化合物は、ほぼ等モル割合で対応する1-IP-ビロールをR-フエニルスルフィン酸および式Z-C₆IOのアルデヒドと触媒の存在で相互作用させることからなる第5方法によつて製造でき、ここでRは上に定義したとおりであり、そしてR'およびR''の組合せは式XVIにおいて与えたのと

同一のそれぞれの意味を有する。

式I~XXの化合物を製造する前記方法において、アルデヒド官能は芳香族のA、B、CまたはD部分上にあるいはイントール、フエニルまたはビロリル部分上に存在することができる。換言すると、C₆IO-は上に定義したようにA、B、CまたはDのための基(R)~(R)のすべてに結合できる。

前述の第1、第3かおよび第5の方法および第2の方法の要點は、使用には吸湿のような反応媒体たとえば低級炭化水素類のアルコールまたはN、N-ジメチルホルムアミド中で、後記のものから選ばれた触媒の存在で5~150℃の範囲の温度においては1~35時間実施する。こうして得られた式I、XVまたはXVIの生成物は、生成物が反応媒体中に不溶性である場合漏過により、あるいは媒質性物質。たとえば、トリエタノールアミンまたは水酸化アンモニウムを添加してメタン化合物を沈殿させることにより、単離できる。別法として、反応混合物を水または希水性塩基。たとえば水酸化アンモニウム中に注ぎ入れ、そして

特開昭55-33478(1)

く知られた普通の合反応法によつて容易に得られる。

本発明の方針を実施するときに有用な脂肪族、芳香族および複素環族のアルデヒドの例は、次の通りである：ベンズアルデヒド、2-メチルベンズアルデヒド、2-クロロベンズアルデヒド、2-メトキシベンズアルデヒド、4-メトキシベンズアルデヒド、2-ブロモベンズアルデヒド、4-メチルベンズアルデヒド、4-クロロベンズアルデヒド、2-エトキシベンズアルデヒド、4-エトキシベンズアルデヒド、2-フルオロベンズアルデヒド、4-イソブロムベンズアルデヒド、2-4-ジメトキシベンズアルデヒド、2-クロロ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、3-エトキシ-4-メトキシベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、2-メトキシ-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、4-ベンジルアミノベンズアルデヒド、5-メトキシンドール-3-カルボキシアルデヒド、4-(N-メチルベンジルアミノ)ベンズアルデヒド。

メタン化合物を偏過により単離するか、あるいは有機溶媒。たとえば、クロロベンゼンまたはトルエンで抽出し、次いで有機溶媒を蒸発して生成物を残留物として残すことができる。単離したメタン化合物は普通的の手段、たとえば、熱、再結晶または濃塩酸による再スラリー化によって精製できる。

他方において、2、5-ジ(C₁-C₃アルコキシ)テトラヒドロフランを用いる本発明の第2方法の実験は、便携には後述のものから選んだ反応媒体中で後記のものから選んだ触媒、たとえば、塩酸の存在で5~5.8℃の範囲において2~1~18時間実施する。こうして得られたD、4-ビス(1-β-2-R'-5/6-β-1-インドリル)-1、4-ビメ(R-2-エニルスルホニル)】ブタンは遅延により単離できる。

前述の方法において出発物質として要求される脂肪族、芳香族および複素環式アルデヒドは、古いよく知られたクラスの化合物を構成し、それらの多くは商業的に入手できるか、あるいは技術的によ

インドール-3-カルボキシアルデヒド、N-メチルピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-ビリジンカルボキシアルデヒド、5-ビリジンカルボキシアルデヒド、4-ビリジンカルボキシアルデヒド、ピロール-2-カルボキシアルデヒド、2-4オフェンカルボキシアルデヒド、N-エチル-3-カルバゾールカルボキシアルデヒド、2-メチル-1-カルボキシアルデヒド、1-ローブチル-2-フェニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、9-ホルミルジユロリジン、4-(N-エチルベンジルアミノ)ベンズアルデヒド、1、2-ジメチルインドール-3-カルボキシアルデヒド、1-エチル-2-フェニルインドール-3-カルボキシアルデヒド、4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、2-メチル-4-ジエチルアミノベンズアルデヒド、1-エチル-2-メチルインドール、2-メチルインドール、1、2-ジメチルインドール、1-エチル-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-2-メチルインドール、1-ブチル-2-メチルインドール、1-オクチル-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-5-フルオロインドール、1-メチル-6-エトロインドール、5-メトキシ-1-ブチルインドール、1-アリル-2-メチルインドール、1、2-ジメチル-6-エトロ

アルデヒド、ブロビオンアルデヒド、バレルアルデヒド、グルタルアルデヒドおよびノニルアルデヒド。

第1および第2の反応に要求される1-β-2-β-5/6-β-1-インドール化合物と第5方法において要求される1-β-ピロールは、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる。古いよく知られたクラスの化合物の例は、次の通りである：インドール、1-メチルインドール、2-メチルインドール、1、2-ジメチルインドール、1-エチル-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-2-メチルインドール、1-ブチル-2-メチルインドール、1-オクチル-2-メチルインドール、2-エチル-5-メチルインドール、1-ベンジル-5-フルオロインドール、1-メチル-6-エトロインドール、5-メトキシ-1-ブチルインドール、1-アリル-2-メチルインドール、1、2-ジメチル-6-エトロ

特開昭65-33479(12)

インドール、1-(4-クロロベンジル)-2-メチル-5-ニトロインドール、2-エチルインドール、2-エチル-1-メチルインドール、1-イソプロピルインドール、2-イソプロピルインドール、1-メチル-5-プロモ-6-ニトロインドール、2,5,6-トリメチルインドール、1-イソブチル-2-メチルインドール、6-ブロモ-2-メチルインドール、1-ヘキシルインドール、1-(2,5-ジメチルベンジル)-2-メチルインドール、1-(2,6-ジタロベンジル)-2-メチルインドール、2-メチルインドール、2-ブロビルインドール、6-タロ-2-フェニルインドール、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチルインドール、1-(2,6-ジタロベンジル)-2-メチルインドール、1-エチルヘキシル、1-(2-エチルヘキシル)-2-メチルインドール、1-(2-フルオロベンジル)-2-メチルインドール、5-クロー-1-ベンジルインドール、1-(2-フルオロベンジル)-2-メチルインドール、

5-ヨード-1-(1-メチルヘキシル)インドール、5,6-ジメトキシインドール、1-(2-メチルベンジル)-2-メチルインドール、5,6-ジクロロ-2-フェニルインドール、1-イソアミルインドール、1-[3-(2-メチル)-1-ブロベニル]-2-メトキシインドール、ブロール、N-メチルブロール、N-エチルブロール、N-ブロビルブロール、N-イソブロビルブロール、N-フェニルブロール、カルバゾール、9-メチルカルバゾール、9-エチルカルバゾール、9-ブロビルカルバゾール、9-イソブロビルカルバゾール、および9-フェニルカルバゾール。

本発明の方法において要求されるベンゼンスルフィン酸および置換ベンゼンスルフィン酸は、古くかつよく知られたクラスの化合物を形成する。さらに、スルファン酸は不安定であり、ある期間貯蔵できないことはよく知られている。一般に、本発明の方法においては、スルファン酸は反応試験中に、スルファン酸のアルカリ金属、アルカリ

土類金属またはアンモニウムの塩を試験で酸性によることによって、その邊で発生させる。アルカリ金属、アルカリ土類金属、またはアンモニウムの塩は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得ることができる。たとえば、塩化ベンゼンスルホニルを亜硝酸ナトリウムおよび重炭酸ナトリウムと水中で相互作用させて留むベンゼンスルフィン酸ナトリウムを生成する。その塩自体は不安定であり、反応に必要とされるまで貯蔵できる。塩化ベンゼンスルホニルは、オキシ塩化リンをベンゼンスルホン酸またはその塩に作用させて容易に得ることができる。これらのベンゼンスルホン酸の製造において有用な塩化ベンゼンスルホニルの例は、次のとおりである：塩化ベンゼンスルホニル、塩化P-トルエンスルホニル、塩化P-ブロモベンゼンスルホニル、塩化P-タロコベンゼンスルホニル、塩化4-タロ-5-ニトロベンゼンスルホニル、塩化2,5-ジクロロベンゼンスルホニル、塩化5,4-ジタロベンゼンスルホニル、塩化2,4-ジメチルベンゼンスル

ホニル、塩化2,5-ジメチルベンゼンスルホニル、塩化2,4-ジエトロベンゼンスルホニル、塩化ピーフルオロベンゼンスルホニル、塩化ヨードベンゼンスルホニル、塩化Q-エトロベンゼンスルホニル、塩化W-エトロベンゼンスルホニル、塩化F-ニトロベンゼンスルホニル、塩化4-メトキシベンゼンスルホニル、塩化ピーアセトアミドベンゼンスルホニル、および塩化P-ドデシルベンゼンスルホニル。

本発明の算る方法に要求される、式B-HおよびQ-Iで表わされる芳香族および被置換族の化合物は、技術的によく知られた普通の方法によつて容易に得られる。古くかつよく知られたクラスの化合物を構成する。これらのクラスの例は、過のとおりである：N-ベンジル-N-Sec-ブチルアニリン、N-ジ-Sec-ブチルアニリン、N,N-ジエチル-3-イソブロビルアニリン、N,N-ジイソブチルアニリン、N,N-ジエチル-3-ブロボキシアニリン、N,N-ジインプロビルアニリン、N-イソブロビル-N-メチルアニリ

特開昭66-33473(3)

ン、N-メチル-N-プロピルアニリン、N、N、N'、N'-トラブチル-カーフエニレンジアミン、N、N-ジプロピル-Q-アニジン、N-イソブチル-N-エチルアニリン、N、N、N'、N'-テトラエチル-m-フェニレンジアミン、N-プロピル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-3-エチルアニリン、N-ベンジル-N-sec-ブチル-3-プロポキシアニリン、N、N-ジメチル-m-トルイジン、ジエロジン、N、N、N'、N'-テトラメチル-m-フェニレンジアミン、N、N-ジブチルアニリン、N、N-ジエチル-3-エトキシアニリン、N、N-ジエチル-m-トルイジン、N、N-ジメチルアニリン、N-ベンジル-N-エチルアニリン、N、N-ジエチル-m-トルイジン、N-メチルアニリン、N-ベンジル-N-メチルアニリン、N-ベンジル-3-プロピルアニリン、N、N'ジメチル-3-プロモエニリン、N、N、N'、N'-テトライソプロピルアニリン、N、N-ジブチル-3-フルオロカーニン、

N-ベンジル-N-メチル-3-エチルアミン、N、N、N'、N'-トトラ-sec-ブチル-3-フェニレンジアミン、N-ベンジル-N-ブチル-3-ヨードアニリン、およびN、N-ジイソプロピル-3-クロロアミン。

ここで使用するように「触媒」という語は、アルデヒド部分を活性化し、それをいつそう置換を受けやすくする物質を意味する。これらの触媒のうちには、酸性ハロゲン化物ルイス酸触媒、ブレンズメス酸触媒、酸性酸化物触媒、酸性陽イオン交換樹脂触媒、および反応媒体中で部分的に加水分解して酸性条件を形成できる有機または無機の物質がある。触媒の例は、次のとおりである：臭化次亜鉄、過酸、ヨウ化水素酸、硫酸、リシ酸、硝酸、フルオロホウ酸、過塩素酸、アリールスルホン酸およびアルキルスルホン酸。たとえば、ジ-トルエンスルホン酸、メタジスルホン酸、ガ酸、酢酸、グリコール酸、乳酸、プロピオノ酸、モノクロロ酢酸、ジクロロ酢酸、トリクロロ酢酸、トリフルオロ酢酸、マロン酸、クエン酸、フマル酸、

安息香酸、ケリシル酸、ビクリン酸、トリメリト酸、塩化アルミニウム、塩化錫二鉄、塩化亜鉛、塩化第二スメ、三塩化リン、五塩化リン、三フタル化ホウ素エーテート、オキシ塩化リン、塩化チオニル、塩化第二鉻、塩化アルミニウム、五塩化リン、塩化ベンゾイル、過酸化ベンゾイル、アン化カリウム、スルホン化石炭、スルホン化フェノール-ホルムアルデヒド樹脂、スルホン化ジビニルベンゼン橋かけ高分子体、およびカルボキシル、フェノール基またはアルミノシリケート骨組構造を有する交換体。さらに、反応に参加するスルファン酸はある場合に触媒として作用し、こうして特別な触媒の反応への添加を省略できる。

ここで使用する「反応媒体」という語は、反応成分を分散し、部分的に溶解するか、または完全に溶解することにより、これらの反応成分に親和性の液体を提供して反応成分を相互作用させて置くメタン化合物を生成させることができる、非溶媒または溶媒を意味する。「反応媒体」として単純でまた組み合わせて使用できる化合物の例は、

次のとおりである：メチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、エテレンダリコール、エテレンジアリコールモノエチルエーテル、ジオビレンジアリコール、ジエチレンジアリコール、ジエチレンジアリコールグメチルエーテル、トルエン、タロビベンゼン、1-エチル-2-メチルイソブチル、アセトニトリル、エナレンジタコリド、N、N-ジメチルホルムアミド、N、N-ジメチルアニリン、イソプロピルタラウニーテルおよび水。

本発明は、5種類の前述の方法のいずれかに上つて製造された、前記式I-XXのいずれか1つの化合物にその範囲が及ぶ。

また、本発明は、式I-XIVおよびXVI-XXのいずれか1つの化合物を色形成物質として含有する感光性的カーボンレス複写系または感マーキング系に関する。1つのこのような系は感光性複写シートからなり、電子受容層を有する受容シートとともに使用するために適合し、そして式I-XIVおよびXVI-XXの1つの少なくとも1種の

特開昭53-33473(14)

ここで R₁、R₂¹、R₂²、R₃¹、R₃² よび R₄ のおのおのは上に与えた同一のそれぞれの意味をする)の [(R⁴- $(CH_2)_n$)- n](1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-イソドリル)(R-フェニルスルホニル) メタンを含有する熱紙マーキング系を提供する。

式 I-XIV および XVI-XX の新規な化合物は、描いた形態において本質的に無色である。酸性塗料とえればシリカゲルと、あるいは感圧カーボンレス複写系において通常用いられる樹脂の 1 種。たとえば、シルトン粘土またはフェノール樹脂で接触させると、式 I-XIV および XVI-XX の化合物は良ないしきわめてすぐれた着色力の黄から青赤ないし赤味銀色の着色像を発現し、そしてきわめてすぐれたゼログラフコピーカラーと高上した普通の有機溶媒中の溶解性を有する。こうしてこれらの化合物は無色の前駆物質、すなわち、感圧カーボンレス複写系における色彩物質として使用するためにとくに適する。より暗色の紫色は容易にコピーできる像をつくるために色彩成形剤として単独で使用でき、これと対して黄、赤および青の

化合物からなる色彩成形物質の液状溶液を含有する圧力錶製性マイクロカプセルの面で 1 つの側面が被覆された支持シートを含む。他のとのような系は熱可塑性記録材料からなり、式 I-XIV および XVI-XX の 1 つの少なくとも 1 種の色彩成形化合物と酸性現像剤とからなる混合物を含有する層で 1 つの側面が被覆された支持シートを含み。それらは熱を加えたとき色彩成形化合物と酸性現像剤との間でマーク形成反応を起こすように配置されている。

また、式 X の化合物は、酸性現像剤を用いないで該化合物で処理した紙を加熱した鉄筆または加热したタイプと接触したとき、赤ないし紫色の色相の着色された像を生成することがわかつた。本発明のこのグループの化合物は、ビスフェノール A のような酸性現像剤の混入を必要とする熱現像系に用いられる化合物よりも、着色された像の生成にただ 1 種の成分を含有する熱コピーケを提供するということにおいて、決定的に有利である。こうして、本発明は、色彩成形物質として、式 X とこ

色は他の色彩成形剤と混合してトナーとして使用して、簡便しくゼログラフ手足に容易にコピーできる無彩色の像を生成できる。

本発明の化合物は、カーボンレス複写分野で知られている簡便に受け入れられた系のいずれにも混入できる。このような用途の典型的な技術は次のとおりである。必要に応じて他の色彩成形剤と混合して、適切な溶媒中で、式 I-XIV および XVI-XX の 1 種または 2 種以上の銀色の前駆化合物を含有する溶液も、よく知られた方法で、たとえば、米国特許 3,649,649、3,429,827 および 4,000,879 中で記載するような方法でマイクロカプセル化する。マイクロカプセルを適切な結合剤の助けによりシートの裏面に被覆し、そして被覆した軽写シートをそれからマニホールド中にマイクロカプセルを被覆した側面を電子受容物質、たとえば、シルトン粘土またはフェノール樹脂で被覆した受容シートと接触させて、組み合わせる。鉄筆、タイプライターまたは筆記もしくは印刷の他の形態により及ぼされるようなマニホールド

あわつけ圧力を、裏面のカプセルを開裂する。開裂したマイクロカプセルから解放された色彩成形物質の溶液は、受容シートへ流れ、そしてその上の酸性塗料と接触すると、すぐれた着色力の黄ないし赤味銀色の着色像を形成する。もちろん、この適用方法の変法も利用できることに明らかである。たとえば、マニホールド中の受容シートは充満れ主駆化合物で被覆でき、そして酸性現像剤をマニホールド中の一番上のシートの裏面に塗布したマイクロカプセル中に含有させることができ。あるいは受容シートは酸性現像剤とマイクロカプセル化した色彩成形剤との両方を含有する混合物で被覆できる。

また、式 I-XIV および XVI-XX の化合物を米国特許 5,323,756 中で記載されているよう熱紙、すなわち、加熱された鉄筆または加熱されたタイプと接触するとき着色された像を生成する紙において一般に使用される種類の酸性現像剤、たとえば、ビスフェノール A と均一に混合し、この混合物を加熱したとき、本発明の使用する特定

の化合物に依存して、黄かの赤味紫へ変化する色相の像を生成することがわかつた。酸性現像剤、たとえば、ピスフェノールAと混合して加熱すると、深い色を生ずる式I-XIVおよびXVI-XVIIの化合物の能力は、熱紙などの分野で一般的に知られている方法のいずれかにおいて加熱した鉄粉または加熱したタイプと接触することによつてオリジナルコピーまたは複製コピーを創造するいづれの場合にも、熱紙マーキング系において、それらの化合物を有用とする。

化学技術分野の熟練者にはもちろん理解されるようだ。本発明の化合物は少なくとも2つの互変異性体。すなわち、スルホンまたはスルファン酸エステルとして存在でき、そして互換することができる。しかしながら、赤外および核磁気共鳴分光分析により、ここの式で描かれた構造。すなわち、スルホンまたはスルボニル誘導体はここに記載した反応条件から存在する最もありそうな形であることが確立された。

本発明の化合物の分子構造は、合成法およびそ

特開昭55-33473(15)

の赤外および核磁気共鳴スペクトルの研究に基づいて割り当てた。

次の実験例により、本発明をさらに説明する。すべての触点は補正されていない。

実験例1

175.0 mg のエチルアルコール、275.0 mg の過塩酸、304.8 (0.15モル) の86.4 mg のピートルエンスルフィン酸ナトリウムおよび18.5 g (0.125モル) の2-ジメチルアミノベンズアルデヒドの、ほぼ均一に冷却し、かきませた混合物に、12.5 g (0.113モル) の91.2 mg の1-エチル-2-メチルインドールをゆっくり加えた。生ずる混合物も周囲温度では3時間30分間かきませ。その間色は青から黄に変化した。この混合物のpHは4.0とトリエタノールアミンの添加によりほぼ8に調整し、室温では20分間かきませた後、温度を55~60°Cに上げ、その温度をほぼ20分間維持する。ほぼ10°Cに冷却後、分離したピンク色の固体を濾過により集め、100.0 mg の市販エチルアルコールで洗う。次いでこの固体を

350.0 mg の水と10.0 g のトリエタノールアミンとの混合物中に周囲温度では30分間けん歯し、漏過により集め、まず150.0 mg の3%のトリエタノールアミン水溶液、最後に150.0 mg の水で洗つた。40°Cで真空乾燥後、4.22 g の[(4-ジメチルアミノフェニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)メタン(式II; R=4-CH₃; R'=C₂H₅; R''=R'''=H; R''''=N(CH₃)₂)が得られ、これは155°Cで軟化、そして159~161°Cで溶融する。

有効の赤外の最大は、1310 (80₂; m) および1145 (80₂; m) cm⁻¹に現われた。核磁気共鳴スペクトル分析は、割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘土、シリカゲルまたはフェノール樹脂と接触させると、青味赤色の像を発現した。

実験例2

かきませながら、3.8 g (0.025モル) の2-ジメチルアミノベンズアルデヒドを、5.0 mg

の過塩酸、35.0 mg のエチルアルコール、9.6 g (0.03モル) の55.6 mg のピートルエンスルフィン酸ナトリウムおよび2.9 g (0.025モル) の1,2-ジメチルインドールの混合物へ加えた。55~60°Cに加熱しながらほぼ1時間かきませた後、生ずる混合物をほぼ40°Cに冷却し、25.0 mg のエチルアルコールを加えた。

次いで、300 mg の水と20.0 g の水を混合物にかきませながら少しづつ加え。そして生ずる固体を漏過により集め、水洗した。水で洗つた漏過ケーチを60.0 mg の冷却したイソプロピルアルコールおよびややアルカリ性条件を維持するために十分な水酸化アンモニウム中に再けん歯した。

5~10°Cでは30分間かきませた後、けん歎した固体を漏過により再び集め、15.0 mg の新らしいイソプロピルアルコールで洗い、4.5°Cで真空乾燥して8.9 g の[(4-ジメチルアミノフェニル)(1,2-ジメチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)メタン(式II; R=4-CH₃; R'=R''=CH₃; R''''=R'''=H; R''''''=N(CH₃)₂)]が得られた。

$=N(CH_3)_2$]。淡いピンク一紫色の化合物。融点 179~181°C。が得られた。

有意の赤外の最大は、1305 ($\text{SO}_2;\text{W}$) および 1135 ($\text{SO}_2;\text{W}$) cm^{-1} に現われた。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物のトルエン溶液をシリカゲル、酸性粘土またはフェノール樹脂と接触すると、青味一ピンク色の像を発現した。

実験例3

175.0 ml のエチルアルコール、30.35 g (0.14モル) の 814% の β -トルエンスルフィン酸ナトリウム、19.5 g (0.112モル) の 91.2% の 1-エチル-2-メチルインドールおよび 5.5 g (0.125モル) のアセトアルデヒドのかきませた混合物に、電素ふん団気中でかつ氷水浴で温度をほぼ 5°C に維持しながら、27.5 ml の濃塩酸を滴々加えた。同温度では 4 時間かきませた後、分離した白色固体を濾過により集め、少量のエチルアルコールで洗い、一定重量に空気乾燥した。固体をエチルアルコールとメチルアルコールとの

特開昭65-83473 [16]

熱混合物中に溶かし、3.0 g の成色明木炭で処理し、溶液を熱時漏過し、次いで同温度に一夜片側に置いた。生ずるスラリーを冷蔵庫にほぼ 2 時間入れた。次いで分離した固体を濾過により集め、500.0 ml のエチルアルコールで洗い、空気乾燥すると、17.8 g の [(メチル)(1-エチル-2-メチル-3-イソンドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)] メタン [式 X : R = 4-CH₃; R¹=C₂H₅; R²=CH₃; R³=R⁴-H; n=1]。淡黄色の固体。融点 140~142°C。紫色を呈する、が得られた。

有意な赤外の最大は、1290 ($\text{SO}_2;\text{m}$) および 1138 ($\text{SO}_2;\text{s}$) cm^{-1} に現われた。

分析 : C₂₀H₂₃NO₂S についての

計算値 : C70.38; H6.75; N4.11; S9.58

実測値 : C70.58; H6.94; N4.15; S9.26

上の再結晶からの溶液をほぼ 500 ml に濃縮し、冷却し、固体を濾過により集め、乾燥して、9.3 g の生成物の第 2 収量が得られ、この生成物を 140~151°C の範囲にわたって熔融した。

有意の赤外の最大は、1290 ($\text{SO}_2;\text{m}$) および 1138 ($\text{SO}_2;\text{s}$) cm^{-1} において現われた。

この実験例で得られた 0.05 g の生成物と 0.05 g のビスフェノール A との均量に粉砕した混合物を、試験管中でゆっくり加熱した。混合物が 140~146°C の範囲にわたって熔融するにつれて、白から暗い紫色への色の変化が観察された。

実験例4

5.0 g (0.043モル) のインドール、1.5 g (0.05モル) のビーホルムアルデヒド、7.65 g (0.043モル) の β -トルエンスルフィン酸ナトリウム、3.87 ml の水酢酸および 3.66 mg の N、N-ジメチルホルムアミドのかきませた混合物を、ほぼ 150°C においてほぼ 4 時間加熱した。次いでわずかに褐色した反応混合物をかきませながら、ほぼ 110 ml の水にゆっくり注ぎ入れ、そして 75.0 ml のクロロベンゼンを加えた。ほぼ 20 分後層が分離し、水層を第 2 回目に 75.0 ml の新しいクロロベンゼンで抽出し、分離した。有機抽出液を合わせ、冷水で洗い、分離した。合わせ

たクロロベンゼン層から固体が分離し、漏過により集め、乾燥すると、2.18 g の [(3-イソンドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)] メタン [式 X : R = 4-CH₃; R¹=C₂H₅; R²=R³=H; n=0] が、白色固体。融点 152~153°C。暗い紫色を発現する、として得られた。

赤外スペクトルは、1142 ($\text{SO}_2;\text{m}$) cm^{-1} に有意の最大を有した。核磁気共鳴スペクトルは割り当てた構造と一致した。

この生成物と等量のビスフェノール A との均量に粉砕した混合物は、150~155°C の範囲にわたって深い紫色を呈的に発現した。

実験例5

3.5 g (0.026モル) の 2,5-ジメトキシテトラヒドロフラン、9.8 g (0.05モル) の 8.9% の 1-エチル-2-メチルインドール、1.5 g (0.073モル) の 8.6.4% の β -トルエンスルフィン酸ナトリウムおよび 175.0 ml のエチルアルコールの室温のかきませた混合物に、15.0 ml の濃塩酸をゆっくり加えた。この混合物を室温で

はば5時間かきませ、形成した固体を漏過により絞め、200mlのエチルアルコールで洗つた。純度、17.9%の[α]、 η -ビス(1-エチル-2-メチル-3-イソドリル)- η 、 η -ビス(4-メチルフェニルスルボニル)]ブタン(式XII; R=4-CH₃; R'=C₂H₅; R²=CH; R³=H; m=2)、灰色の固体、融点174~175°C。深い青一見色を発現する、が得られた。

赤外スペクトルにおいて、1308(SO₂; m)および1142(SO₂; m)cm⁻¹において有窓の最大が現われた。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構造と一致した。

実験例6

75.0mlのニタルアルコールおよび39.1gの90%のメタンスルホン酸の溶液に、漏過においてかきませながら、25.1g(0.12モル)の55gのドートルエンスルフィン酸ナトリウム、14.5g(0.12モル)のN,N-ジメチルアミンおよび1.49g(0.1モル)のジジメチルアミノベンズアルデヒドを加えつけられ。次い

特開昭65-33473(7)
で反応混合物をかきませながら温度相変にはば24時間加熱し、次いではば3日間冷却し、そして225.0mlのエチルアルコール、70.0mlの水および10.0mlの氷酢酸をかきませながら混合物に入れた。次いで、54.0mlの塩酸化アンモニウムをゆっくり加え、温度をはば36°C以上昇する様子がみた。得知し、この混合物をはば5°Cで2時間かきませた後、生成した固体を漏過により絞め、通級して、25.0mlの部分の50mlのエチルアルコール水溶液で2回洗つた。真空乾燥後、31.9gの淡青色の固体が得られ、これは140~160°Cの範囲で熔融した。上で得られた生成物の25gを80.0mlのエチルアルコール中ではば5.5°Cにおいて2時間再スラリー化することによって精製した。このスラリーを漏過し、固体を漏過により絞め、25.0mlの部分のエチルアルコールで2回洗い、そして乾燥すると、20.7gの[ビス-(4-ジメチルアミ

ノフェニル)(4-メチルフェニルスルボニル)]
ブタン(式XIII; R=4-CH₃; R'=R²=H;
R³=N(CH₃)₂; R⁴=N(CH₃)₂)、淡青色の固
体、融点173~175°C。が得られた。

赤外スペクトルは、1145(SO₂; s)および
1302(SO₂; s)cm⁻¹に現われた有窓の最大を
有した。核磁気共鳴スペクトルは、割り当てた構
造と一致した。

この生成物のトルエン溶液を酸性粘膜と接触させると、青色の像が発現した。

上の実験例1~6の1つに述べた方法と同様に
して、下表1に記載する反応部分の複数化合物
をエチルアルコール(または記載する他の溶媒)
中で液の存在で相互作用させて、下表2における
式II-XIVおよびXVI-XVの化合物を活性。下
に示されたメタノン生成物のおおのについての核
磁共鳴スペクトルは割り当てた構造に一致した。
各生成物のトルエン溶液をシリカゲル、活性粘膜
および(または)フェノール糊膜と接触させると示
した色の像を発現したが、ただし、カツロ内の色

は生成物を等量のビスフェノールAと混合し、
加熱することによって生じた。

特開昭55-33473(18)

表 1

実施例	実施例の方法	インドール/ビロール/B-H/Q-H	スルファン酸	アルデヒド
7	2	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルファン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
8	1	"	P-トルエンスルファン酸	N-メチルビロール-2-カルボキシアルデヒド
9	2	"	"	アニスアルデヒド
10	2	2-フニルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
11	2	インドール	"	"
12	2	2,5-ジメチルインドール	"	"
13	2	1-エチル-2-メチルインドール	"	トクロベンズアルデヒド
14	2	"	"	P-トルアルデヒド
15	2	"	"	4-(N-エチル-N-ジンジル)ベンズアルデヒド
16	2	"	"	N-エチル-3-カルボキシカルボンジアルデヒド
17	2	"	"	ジエリジンアルデヒド
18	2	"	"	2-フルタルデヒド
19	2	"	"	オフエノ-2-カルボキシアルデヒド
20	2	"	"	2-ビリジンカルボキシアルデヒド

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ビロール/B-H/Q-H	スルファン酸	アルデヒド
21	2	1-エチル-2-メチルインドール	P-トルエンスルファン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアルデヒド
22	2	"	"	インドール-3-カルボキシアルデヒド
23	3	1,2-ジメチルインドール	"	アセトアルデヒド
24	3	2-フニルインドール	"	"
25	3	インドール	P-トルエンスルファン酸	アセトアルデヒド
26	3	1-エチル-2-メチルインドール	"	ヘプタアルデヒド
27	3	"	"	ダルタルアルデヒド
28	3	"	4-アセトアミドベンゼンスルファン酸	2-ビリジンカルボキシアルデヒド
29	3	N-メチルビロール	P-トルエンスルファン酸	1-エチル-2-メチルインドール-3-カルボキシアルデヒド
30	3	1-エチル-2-メチルインドール	ベンゼンスルファン酸	2-チエニルカルボキシアルデヒド
31	3	"	"	フェラール
32	3	"	4-クロベンゼンスルファン酸	2-チエニルカルボキシアルデヒド
33	3	"	4-メトキシベンゼンスルファン酸	" (MeOH; HCl) 不存在)
34	3	1,2-ジメチルインドール	"	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド (HCl 不存在)

特開昭65-33473(19)

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H/Q-H	スルフィン酸	アルデヒド
35	4	1-エチル-2-メチルインドール	4-タロベンゼンスルフィン酸	P-ジエチルアミノベンズアルデヒド
36	4	"	P-ドデシルベンゼンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
37	4	"	"	2-チニニルカクテルキアルデヒド
38	6	N-エチル-N-ベンジルアミニン	P-トルエンスルフィン酸	P-ジメチルアミノベンズアルデヒド
39	6	N,N-ジエチル-3-エトキシアミニン	"	"
40	6	"	"	4-(N-ニテル-N-ベンジル)アミノベンズアルデヒド
41	6	N,N-ジエチル-3-メチルアミニン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド
42	6	N,N-ジメチルアミニン	"	" (CH ₃) ₂ COH 中)
43	6	N,N-ジメチルアミニン	P-トルエンスルフィン酸	2-クロロ-4-ジメチルアミノベンズアルデヒド
44	6	3-エトキシ-N,N-ジエチルアミニン	"	P-アニスアルデヒド
45	6	N,N-ジエチル-3-フェネチジン	"	4-メチルベンズアルデヒド
46	6	ジニロリジン	"	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド (CH ₃) ₂

表 1 (続き)

実施例	実施例の方法	インドール/ピロール/B-H	スルフィン酸	アルデヒド
47	"	1-エチル-2-メチルインドール	4-アセトアミドベンゼンスルフィン酸	4-ジメチルアミノベンズアルデヒド ((CH ₃) ₂ COH 中)
48	6	N-エチル-N-ベンジルアミニン	ベンゼンスルフィン酸	"
49	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	4-タロベンズアルデヒド
50	6	"	"	4-メチルベンズアルデヒド
51	6	"	ベンゼンスルフィン酸	4-メトキシンベンズアルデヒド
52	6	(イソプロパノール中の10%のエタノールアミンで抽出)	P-トルエンスルフィン酸	"
53	6	N-メチルピロール	4-アセトアミドベンゼンスルフィン酸	2-オフエンカルボキシアルデヒド
54	6	"	ベンゼンスルフィン酸	"
55	6	(生成物をイソプロパノール中の5%のジエタノールアミンで洗う)	P-トルエンスルフィン酸	"
56	6	N-メチルピロール	P-トルエンスルフィン酸	"
57	6	"	"	N-エチル-3カクテルカクテルキアルデヒド

特開昭65-33473(20)

表 2

実施例 式	R	$\begin{matrix} R^1/- \\ R^1/- \\ R^1/- \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^2/- \\ R^2/- \\ R^2/- \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^3/- \\ R^3/- \\ R^3/- \end{matrix}$	$R^4-R^5, n, m,$ R^6, R^7	IRの最大 吸点 cm ⁻¹	生成物の色	発現した色
7 II	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H, R^6=N(CH_3)_2$	1310 1140	148-170	- 紅-バイオレット
8 V	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=CH_3$	1146	180	紫-かつ色 黄
9 II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H, R^6=CH_3O$	1310 1140	181-4	黄-オレンジ 黄い赤
10 II	4-CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	$R^1=H, R^6=N(CH_3)_2$	1310 1140	185.5-8	うすいかつ色 バイオレット
11 II	4-CH ₃	H	H	H	$R^1=H, R^6=N(CH_3)_2$	1140	167-9	美しいかつ色 バイオレット-ピンク
12 II	4-CH ₃	H	CH ₃	CH ₃	$R^1=H, R^6=N(CH_3)_2$	1305 1145	106-112	- ピンク
13 II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H, R^6=Cl$	1305 1144	146-9	- 黄
14 II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H, R^6=CH_3$	1305 1145	138-141	- 黑-緑
15 II	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H, R^6=N(C_6H_5)-$ (CH ₃ C ₆ H ₅)	1145	-	グレー 紫-バイオレット
16 IV	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=H$	1300 1140	168-171	マゼンダ バイオレット-ピンク
17 IX	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1145	-	青 うすい赤
18 VI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1305 1150	144-6	墨 黄

表 2 (続き)

実施例 式	R	$\begin{matrix} R^1/- \\ R^1/- \\ R^1/- \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^2/- \\ R^2/- \\ R^2/- \end{matrix}$	$\begin{matrix} R^3/- \\ R^3/- \\ R^3/- \end{matrix}$	$R^4-R^5, n, m,$ R^6, R^7	IRの最大 吸点 cm ⁻¹	生成物の色	発現した色
19 VI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1140	168-9	白 黄
20 VI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1140	180-2	ピンク 第一赤
21 VI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H		1305 1150	146-152	ピンク ピンク
22 III	4-CH ₃	CH ₃	C ₆ H ₅	H		1280 1135	190-210	ピンク 黒-オレンジ
23 X	4-CH ₃	CH ₃	CH ₃	H	$R^1=H, n=1$	1500 1145	166-7	白 黒い紫
24 X	4-CH ₃	H	C ₆ H ₅	H	$R^1=H, n=1$	1500 1145	172-4 (分解)	グレー 白
25 X	4-CH ₃	H	H	H	$R^1=H, n=1$	1290 1141	160-2	ピンク- オリーブ色 (黒い赤)
26 X	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	$R^1=CH_3, n=5$	1315 1148	-	油状オレンジ (黒い赤)
27 XI	4-CH ₃	C ₆ H ₅	CH ₃	H	m=5	1300 1145	169-170	うすかつ色 黒い紫
28 VII	CH ₃ CONH	C ₆ H ₅	CH ₃	H	1320	214.8- 215.9	白 黄
29 V	H	C ₆ H ₅	H	H	$R^1=CH_3$	1302	176.5- 176.5	ピンク 白
30 VII	H	C ₆ H ₅	CH ₃	H	1300 1145	119.5- 124	赤-バイオレット 黒い赤

特開昭55-33473(21)

表 2 (続き)

実施例	式	R	R ¹ /-R ² /-R ³ /-R ⁴ -B ⁵ n.m.	IRの最大 cm ⁻¹	融点 °C.	生成物の色	発現した色
31	VI	H	C ₆ H ₅ CH ₃ H -----	1500 1145	123.5- 125	赤- バイオレット	黄
32	VII	4-Cl	C ₆ H ₅ CH ₃ H -----	1510	130-5	淡いピンク	黄
33	VIII	4-CH ₃ O	C ₆ H ₅ CH ₃ H -----	1505	150-1	白	黄
34	II	4-CH ₃ O	CH ₃ CH ₃ H R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1505 1300	165-6	淡いピンク	青味-赤
35	II	4-Cl	C ₆ H ₅ CH ₃ H R ⁴ =H, R ⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂	1270	-	ピンク色の油	麻
36	II	4-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₃ H R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	-	-	粘状固体	青-赤
37	VII	4-C ₂ H ₅	C ₆ H ₅ CH ₃ H -----	1180	152.8- 162.5	粘状固体	黄
38	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ , R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ , R ⁷ =N(C ₂ H ₅)(CH ₃ C ₆ H ₅)	1148	166-172	赤味-グレー	青
39	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =C ₂ H ₅ O, R ⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂ , R ⁶ =H, R ⁷ =N(CH ₃) ₂	1144	130-2	うすいかつ色	青- バイオレット
40	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =C ₂ H ₅ O, R ⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂ , R ⁶ =H, R ⁷ =N(C ₂ H ₅)- (CH ₃ C ₆ H ₅)	1145	-	袖	バイオレット
41	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =CH ₃ , R ⁵ =N(C ₂ H ₅) ₂ , R ⁶ =H, R ⁷ =N(CH ₃) ₂	1147	-	暗いかつ色 の油	青
42	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =CH ₃ , R ⁷ =N(C ₂ H ₅) ₂	1143	108-150	グレー	青

表 2 (続き)

実施例	式	R	R ¹ /-R ² /-R ³ /-R ⁴ -B ⁵ n.m.	IRの最大 cm ⁻¹	融点 °C.	生成物の色	発現した色
43	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =C ₁ , R ⁵ =N(CH ₃) ₂ , R ⁶ =H, R ⁷ =N(CH ₃) ₂	1500 1305	130.5- 146	ピンク	青
44	XIV	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =C ₂ H ₅ O, R ⁷ =N(C ₂ H ₅) ₂	1151	117.2- 117.8	灰色	黄
45	XIII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ , R ⁶ =C ₂ H ₅ O, R ⁷ =N(C ₂ H ₅) ₂	1143 1303	108.4- 109.8	白	黄
46	XIV	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1140 1305	129.1- 134.4	白	-
47	II	4-NCOCH ₃	C ₆ H ₅ CH ₃ H R ⁴ =H, R ⁵ =N(CH ₃) ₂	1165	145-157	-	黄-緑
48	XIII	H	- - - R ⁴ =R ⁵ =H, R ⁶ =N(CH ₃) ₂ , R ⁷ =N(C ₂ H ₅)(CH ₃ C ₆ H ₅)	1300	111-118	-	青
49	XVII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =C ₁ , R ⁶ =CH ₃	1305	122(分解)	-	黄
50	XVII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ , R ⁶ =CH ₃	1305	78(分解)	ピンク	黄
51	XVII	H	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =CH ₃	1305	103.5- 105	ピンク	黄
52	XVII	4-CH ₃	- - - R ⁴ =H, R ⁵ =CH ₃ O, R ⁶ =CH ₃	1307	- (固体)	（固体）	黄
53	XVII	4-NCOCH ₃	- - - R ⁴ =CH ₃	1305	130-145	赤び色	ピンク
54	XVII	H	- - - R ⁴ =CH ₃	1300	100-102	ピンク	黄
55	XVII	4-Ch ₃	- - - R ⁴ =CH ₃	1305	118(分解)	ピンク	黄

特開昭55-33473(22)

表 2 (続き)

実施例	式	R	$\frac{B^1}{R^1}$	$\frac{B^1}{R^2}$	$\frac{B^1}{R^3}$	$\frac{B^4-B^4, p, m,}{B^{4'}-R^{4'}}$	IRの最大 cm ⁻¹	融点 °C.	生成物の色	発現した色
56	XIX	4-CH ₃	-	-	-	R ⁴ =CH ₃	1300	95-100	薄いグレー	黄
57	XX	4-CH ₃	-	-	-	R ¹ =C ₆ H ₅ , R ² =CH ₃	1305	82-87	淡いぶどう色	ぶどう色

上の実施例1に記載した方法と同様な方法に従い、エチルアルコールと液塩酸の代わりに、下表Aの実施例58～82に記載した適当な反応媒体と適当な触媒を用い、4-ジメチルアミノペンメアルデヒド、p-トルエンスルフイノン酸ナトリウムおよび1-エチル-2-メチルイソドールを示した量比において相互反応すると、式II(ここでR=4-CH₃; R²=C₆H₅; R³=CH₃; R⁴=R⁵=H; R⁶=N(CH₃)₂)のメタンが得られた。実施例58～82からの生成物のトルエンまたはブセトンの溶液をシリカゲルと接触すると、青～赤色の像が発現した。

特開昭63-33478(23)

表 A

実施例	反応試験体	触媒	反応温度
58	エチレングリクロライド	P-トルエンスルホン酸	25°C.
59	ニチレングリコールジメチルエーテル	酢酸	25°C.
60	エチルアルコール	リシン酸	10°-25°C.
61	エチシングリコールモノエチルエーテル	"	-10°C.
62	クロロベンゼン	塩化アルミニウム	通常
63	トルエン	塩化亜鉛	25°C.
64	エチレンジクロライド	塩化第二スズ	25°C.
65	"	塩化チオール	25°C.
66	クロロベンゼン	過酸化ベンゾイル	通常
67	1-エチル-2-メチルインドール	塩化第二スズ	20°-30°C.
68	エチルアルコール	臭化水素酸	RT
69	"	フッ化水素酸	BT
70	"	ヨー化水素酸	RT
71	"	磷酸	RT
72	"	過塩素酸	BT
73	"	ギ酸	RT
74	"	トリフルオロ酢酸	BT

表 A (続き)

実施例	反応試験体	触媒	反応温度
75	エチルアルコール	ダリコール酸	BT
76	"	マロニ酸	RT
77	"	ブマル酸	RT
78	"	安息香酸	RT
79	"	タニン酸	RT
80	"	サリシル酸	BT
81	"	ピクリン酸	RT
82	"	トリメリト酸	BT

注: RT = 通常

特開昭55-33478(24)

上の実施例6に記載する方法に類似する方法を用い、エチルアルコールおよびメタンスルホン酸の代わりに、下表Bの実施例83～109に記載する適当な反応媒体および適当な触媒を使用し、4-ジメチルアミノベンズアルデヒド、N,N-ジメチルアニリンおよびP-トルエンスルフィン酸ナトリウムを示した混液において相互反応させて式XV（ここでR=4-CH₃; R'=H, R''=N(CH₃)₂; Q=4-(CH₃)₂NC₆H₄）のメタンを得た。実施例83～109からの生成物のトルエンまたはアセトンの溶液をシリカゲルと接触させると、青色の像が発現した。

表 B

実施例	反応媒体	触媒	反応温度
83	イソプロピルアルコール	P-トルエンスルホン酸	80°C.
84	アセトニトリル	"	通常
85	エチレンジクロライド	"	70°-75°C.
86	エチルアルコール	混 融	通常
87	水	"	90°C.
88	イソプロピルアルコール	"	通常
89	水	メタンスルホン酸	85°-90°C.
90	エチルアルコール	塩 酸	通常
91	イソプロピルアルコール	"	"
92	水	"	"
93	エチルアルコール	リ ン 酸	"
94	エチレンジクロライド	三塩化リン	25°C.
95	"	五塩化リン	25°-30°C.
96	N,N-ジメチルホルムアミド および イソプロピルアルコール	オキシ塩化リン	45°-50°C.
97	アセトニトリル	"	通常
98	エチレンジクロライド	塩化テオニル	25°C.
99	"	三フッ化ホウ素エーテレート	通常

特開昭55-33473(28)

表 B (続き)

実験例	反応試体	触媒	反応温度
100	N,N-ジメチルアミン	三フッ化ホウ素 エーテレート	通常
101	エチレンジクロライド	塩化第二鉄	"
102	"	塩化第二鉄	"
103	"	塩化アルミニウム	"
104	"	ピートルエンスルホン酸	"
105	アセトニトリル	塩化ベンゾイル	"
106	"	五塩化リン	20°-60°C.
107	イソプロピルタラワンエーテル	フッ化カリウム	通常
108	クロロベンゼン	ピートルエンスルホン酸	60°-90°C.
109	N,N-ジメチルアミン	塩化チオニル	25°-30°C.

前の実施例中に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な $2-R^5-4-R^6-$ ベンズアルデヒド、適当な $1-R^3-2-R^2-5/6-R^4-$ インドールおよび適当な R-フェニルスルフィン酸を用いると、下表 C に示した実施例 110~120 の式 II の [($2-R^5-4-R^6-$ フェニル) ($1-R^3-2-R^2-5/6-R^4-3-4$ シドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られることが考る。

特開昭55-23473(28)

表 C-式Dのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁵	R ⁶
110	4-Br	2-(C ₂ H ₅)C ₆ H ₁₂	CH ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
111	2,4-(CH ₃) ₂	4-C ₁ -C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	5-NO ₂	C1	N(CH ₃) ₂
112	2-NO ₂	4-C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
113	3,4-(C1) ₂	CH ₃	H	5-Br-6-NO ₂	H	4-C ₃ H ₇
114	4-F	2-CH ₃ -C ₆ H ₄ CH ₂	CH ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
115	4-CH ₃ O	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	CH ₃	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
116	4-C ₁ .3-NO ₂	4-C ₄ H ₉	CH ₃	H	Br	H
117	4-CH ₃ CONH	1-(CH ₃)(C ₆ H ₁₂)	H	5-I	H	C ₂ H ₅ O
118	3-NO ₂	C ₂ H ₃	CH ₃	H	C ₂ H ₅ O	H
119	2,5-(CH ₃) ₂	4-C ₅ H ₁₁	H	H	F	H
120	4-I	H	4-C ₅ H ₇	H	H	NHC ₆ H ₅ CH ₂

上の実施例に記載する方法に従うが、適当な
 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドール-3-
 カルボキシアルデヒド、適当な 1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-インドールおよび適当な R-フェニル
 スルファン酸を用いると、下表Dに示す
 121～131の式Dの[[(1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル)(1-R¹-2-R²-
 5/6-R³-3-インドリル)(R-フェニルスル
 ファニル)]メタンが得られると考えられる。

特開昭55-33473(27)

表 D - 式IVのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ^{1'}	R ^{2'}	R ^{3'}
121	4-C1	C ₆ H ₅ CH ₂	H	6-F	H	H	5-CH ₃ O
122	4-NO ₂	H	C ₂ H ₅	5-CH ₃	4-C ₆ H ₅	CH ₃	H
123	2,4-(CH ₃) ₂	CH ₂ CHCH ₂	CH ₃	H	4-C ₆ H ₉	C ₆ H ₅	H
124	2,5-(C1) ₂	1-C ₃ H ₇	H	H	CH ₃	CH ₃	H
125	4-CH ₃ O	H	CH ₃	5,6-(CH ₃) ₂	H	H	H
126	4-I	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	1-C ₃ H ₇	H	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
127	2,4-(N ₂) ₂	H	C ₆ H ₅	5,6-(C1) ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
128	C ₂ H ₅	4-C ₆ H ₉	H	CH ₃ O	C ₂ H ₅	C ₆ H ₅	H
129	H	C ₆ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₂ C ₆ H ₅	H	5-F
130	CH ₃	C ₄ H ₉	CH ₃	H	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂
131	4-C1	H	C ₃ H ₇	H	1-[CH ₃](C ₆ H ₁₂)	H	5-J

上の実施例に記載した方法に類似する方法に従うが、適当な 9-R⁷-5-カルバゾールカルボキシアルデヒドまたは 1-R⁸-ビロール-2-カルボキシアルデヒド、適当な R-フェニルスルフイノンおよび適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドールを用いると、下表 E 中に表わした実施例 132～141 の式IVの [(9-R⁷-5-カルバゾリル)- (1-R¹-2-R²-5/6-R³-インドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンおよび式Vの [(1-R⁸-2-ビロリル) (1-R¹-2-R²-5/6-R³-5-インドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られると考えられる。

特開昭55-83473(2)

表 E - 式IVおよびVのメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁷	R ⁸
132 (IV)	H	H	C ₂ H ₅	H	CH ₃	---
133 (V)	4-C ₁	C ₄ H ₉	H	5-CH ₃ O	---	C ₆ H ₅
134 (IV)	4-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	C ₃ H ₇	---
135 (V)	4-CH ₃ O	2,6-(C ₁) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	---	C ₂ H ₅
136 (IV)	4-Br	H	C ₆ H ₅	5,6-(C ₁) ₂	C ₆ H ₅	---
137 (V)	2,4-(CH ₃) ₂	-CH ₂ C(CH ₃)CH ₂	CH ₃ O	H	---	CH ₃
138 (IV)	4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₃	H	H	C ₂ H ₅	---
139 (IV)	2-NO ₂	H	CH ₃	6-Br	---	C ₃ H ₇
140 (V)	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	CH ₃	H	H	---
141 (IV)	3,4-(C ₁) ₂	CH ₃	CH ₃	6-NO ₂	---	H

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従うが、適当な 1-R³-2-R²-5/6-R³-インドール、適当な R-フェニルスルファン酸および式 A-CHO の適当なアルデヒドを用いると、下表 F に記載する実施例 142 ～ 160 の式 I および VI-X の [(W-1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-イソドリル) (R-フェニルスルホニル)] メタンが得られると考えられる。

特開昭55-33478(25)

表 F - 式 VI - X の メタン

実験例	A	R	R ¹	R ²	R ³
142 (VI)		4-I 3-NO ₂ 4-CH ₃ O 2,4-(Cl) ₂ 2,5-(CH ₃) ₂	n-C ₄ H ₉ 2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂ CH ₃ 1-C ₅ H ₁₁ H	CH ₃ CH ₃ CH ₃ H C ₆ H ₅	H H 6-NO ₂ H 5,6-(Cl) ₂
143					
144					
145					
146					
147 (VII)		2-NO ₂ 4-Br 4-CH ₃ CONH 2,4-(CH ₃) ₂ 4-CH ₃ O	1-C ₃ H ₇ 3-C ₁ C ₆ H ₄ CH ₂ H CH ₃ H	CH ₃ C ₂ H ₅ H H C ₂ H ₅	H H 5,6-(CH ₃ O) ₂ 5-Br, 6-NO ₂ 5-CH ₃
148					
149					
150					
151					
152 (VIII)		3,4-(Cl) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	5-F
153 (I)		4-F	z-C ₄ H ₉	CH ₃	H

表 F 構造

実験例	A	B	R ¹	R ²	R ³
154 (I)		2-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H
155					
156					
157 (IX)		2,5-(CH ₃) ₂ a-CH ₃ O	CH ₃ C ₆ H ₁₇	CH ₃	6-NO ₂
158					
159					
160					
154 (I)		4-Cl, 3-NO ₂	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃
158					
159					
160					
154 (I)		4-Br	C ₆ H ₁₃	CH ₃	H
155					
156					
157 (IX)		3-NO ₂	4-BrC ₆ H ₄ CH ₂	1-C ₃ H ₇	H
158					
159					
160					
154 (I)		4-CH ₃ O	CH ₃	H	6-NO ₂

特開昭65-3347360

上の実施例に記載する方法に類似する方法に就いて、適当な 1-R¹-2-R²-5/6-R³-イソドールおよび適当な R-フェニルスルファン酸を用いると、下表 G に表わす実施例 161-170 の式 X の { [R⁴-(CH₂)_n] (1-R¹-2-R²-5/6-R³-3-イソドリル) (R-フェニルスルホニアム) } メタンが得られると考えられる。

表 G - 式 X のメタン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	n
161	4-CH ₃	<u>n</u> -C ₄ H ₉	CH ₃	H	CH ₃	0
162	4-Br	H	C ₆ H ₅	H	CH ₃	2
163	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅ CH ₂	H	S-F	CH ₃	8
164	2-NO ₂	CH ₃	H	6-NO ₂	CH ₃	4
165	4-CH ₃ CONH	C ₈ H ₁₇	CH ₃	H	CH ₃	5
166	4-Cl	CH ₃	C ₂ H ₅	H	CH ₃	6
167	4-CH ₃ O	CH ₃	H	S-Br, 6-NO ₂	CH ₃	1
168	H	C ₂ H ₅	CH ₃	H	CH ₃	3
169	2,5-(Cl) ₂	H	H	5,6-(CH ₃ O) ₂	CH ₃	7
170	3-NO ₂	<u>i</u> -C ₅ H ₁₁	CH ₃	H	CH ₃	2

特開昭65-2347301

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従

い、適当な $(\text{CH}_2)_m (\text{CHO})_2$ オリは
 $2,5$ -ジメトキシテトラヒドロフランを $m = 2$
 の生成物に、適当な α -R¹-2-R²-5/6
 -R³-インドールおよび適当な R-アミニルス
 ルフィン酸を用いること、下表に示す実施例
 171-180の式(1)の(α , ω -ビス(1-R¹
 -2-R²-5/6-R³-3-インドリル)-
 α , ω -ビス(R-アミニルスルホニル))アル
 カンが得られることが考えられる。

表 H-式(1)のアルカン

実施例	R	R ¹	R ²	R ³	m
171	4-CH ₃	H	H	H	2
172	4-CH ₃ O	C ₆ H ₁₇	CH ₃	H	2
173	2-NO ₂	H	1-C ₃ H ₇	H	3
174	3,4-(Cl) ₂	2,5-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃ CH ₂	CH ₃	H	2
175	4-I	H	C ₂ H ₅	6-CH ₃	3
176	H	1-CH ₃ C ₆ H ₁₂	H	5-I	5
177	4-CH ₃ CONH	H	C ₆ H ₅	6-Cl	2
178	2,5-(CH ₃) ₂	CH ₃	H	5-Br, 6-NO ₂	3
179	4-Br	α -C ₄ H ₉	CH ₃	H	3
180	3-NO ₂	C ₂ H ₅	CH ₃	H	2

特開昭55-33473(2)

上の実施例に記載する方法に類似する方法に従
い、過剰な2-R5-4-R6-ベンズアルデヒ
ド、適量なR-フェニルスルファン酸を用いると、
下表Iに表わされる実施例181~198の式XV
の((Q)(2-R5-4-R6-フェニル)
(R-フェニルスルホニル))メタンが得られる
ことが考える。

表 I - 表 XV のメタン

実施例	Q	R	R5	R6
181	2,4-ビス((CH ₃) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	C1	H
182	4-(C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₄	4-C1	H	CH ₃ O
183	5-CH ₃ -4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	2-NO ₂	C ₂ H ₅ O	H
184	5-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	CH ₃ O
185	9-エトロジエニル	2,5-(CH ₃) ₂	C1	N(CH ₃) ₂
186	2-C ₂ H ₅ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃	H	i-C ₃ H ₇
187	2,4-ビス((C ₂ H ₅) ₂ N)C ₆ H ₃	3,4-(C1) ₂	CH ₃ O	N(C ₂ H ₅) ₂
188	2-C1-4-(i-C ₃ H ₇) ₂ NC ₆ H ₃	4-i	H	N(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)
189	2-I-4(C ₄ H ₉)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	4-CH ₅ O	Br	H
190	2-CH ₃ -4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	3-NO ₂	H	N(H)(C ₆ H ₅ CH ₂)
191	4-(C ₂ H ₅)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₃	H	CH ₃	N(C ₂ H ₅) ₂
192	2-C ₃ H ₇ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-Br	F	H
193	4-(CH ₃)(C ₅ H ₇)NC ₆ H ₄	4-Cl, 3-NO ₂	CH ₃ O	H
194	2,4-ビス((C ₄ H ₉) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	C ₂ H ₅ O
195	2-(i-C ₃ H ₇)-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	H	CH ₃ O	N(CH ₃) ₂
196	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-F	H	N(C ₂ H ₅) ₂
197	2,4-ビス((CH ₃) ₂ N)C ₆ H ₃	4-CH ₃	H	CH ₃
198	9-エトロジエニル	H	H	C1

上の実施例に記載する方法に類似する方法を従
い、式 Z ~ CHO の過酸化アルデヒド、過酸化
1 ~ 88 ~ ピロールおよび過酸化 R - フニエルス
ルフイン酸を用いると、下表 J に示す実施例
199~228 の式 XVII ~ XX の (Z) (1 ~
R^B = 2 - ピロリル) (R = フニエルスルホニル)
メタンが得られると考えられる。

特開昭55-33473(33)

表 J - 式 XVII ~ XX のメタン

実施例	Z	R	R ^B
199	2-CI-C ₆ H ₄	4-CH ₃	C ₆ H ₄
200	4-C ₂ H ₅ OC ₆ H ₄	4-H	C ₃ H ₇
201	2,4-(CH ₃) ₂ C ₆ H ₃	4-Cl	C ₂ H ₅
202	4- <u>l</u> -C ₃ H ₇ -C ₆ H ₄	4-CI, 3-NO ₂	<u>l</u> -C ₃ H ₇
203	4-(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₄	4-Br	CH ₃
204	2-CH ₃ O-4-(C ₂ H ₅) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ O	H
205	4-(CH ₃)(C ₆ H ₅ CH ₂)NC ₆ H ₄	4-I	C ₃ H ₇
206	2-CI-4(CH ₃) ₂ NC ₆ H ₃	4-CH ₃ CONH	C ₆ H ₅
207	1-CH ₃ -2-ビニル	4-CH ₃	CH ₃
208	2-ビニル	4-CH ₃ O	C ₂ H ₅
209	1-エチル-2-ピロリル	4-C ₁ 2H ₂ S	<u>l</u> -C ₃ H ₇
210	1- <u>l</u> -ブロビニル-2-ピロリル	4-Cl	C ₃ H ₇
211	2-チエニル	2,4-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
212		5-NO ₂	H
213		2,5-(CI) ₂	C ₂ H ₅
214		H	C ₆ H ₄
215	2-フタール	4-CH ₃ CONH	CH ₃

特開昭55-33473(34)

実施例

<u>実施例</u>	<u>Z</u>	<u>B</u>	<u>R⁸</u>
216	2-フラン	4-F	C ₂ H ₅
217	*	2,5-(CH ₃) ₂	C ₆ H ₅
218	*	4-I	1-C ₃ H ₇
219	3-カルバゾリル	4-C ₁₂ H ₂₅	CH ₃
220	9-フェル-3-カルバゾリル	4-Br	C ₂ H ₅
221	9-エチル-3-カルバゾリル	2-NO ₂	C ₆ H ₅
222	9-プロピル-3-カルバゾリル	3,4-(Cl) ₂	C ₃ H ₇
223	2-ビリジニル	4-CH ₃	H
224	3-ビリジニル	3-NO ₂	CH ₃
225	4-ビリジニル	4-Cl	C ₂ H ₅
226	2-ビリジニル	4-Cl, 3-NO ₂	1-C ₃ H ₇
227	3-ビリジニル	4-C ₁₂ H ₂₅	C ₆ H ₅
228	4-ビリジニル	H	C ₃ H ₇

実施例 229

感压マイクロカプセル化コピー系中の色形成成分として実施例1～228に記載する式I、XI、XV および XVI の化合物の使用を、実施例1の生成物を参照して説明する。

A. 4.0 g の 4-プロピルビフェニルと実施例1において前述したようにつくつた、0.98 g の [(1-エチル-2-メチル-3-イソドリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)] メタンとの混合物を、透明液が得られるまで 100℃に加熱し、次いでほぼ 50℃に冷却した。13.4 ml の蒸留水中に溶けた 5.5 g のカルボキシメチルセルロースの第2溶液を調整した。8.0 ml の蒸留水中に溶けた 1.0 g の豚の皮のゼラチンを含有する第3溶液をほぼ 50℃に約1時間加熱した。

B. 2つの器皿、すなわち被生成物および 4-プロピルビフェニルを含有する第1器皿と、カルボキシメチルセルロースおよび水を含有する第2器皿を、可変速度の 0.5 層力のエッペンバッテ、ホモ・ミキサー (Eppenbach Homo-Mixer) (Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.) を用いて、けん引されたエマルジョンの粒子の大きさがほぼ 50℃でほぼ 5 ミクロンになるまで、段階 5 分間混合および乳化した。急速なかきまぜを維持しながら、セラチンと水を含有する第3溶液を加え、pH を 10% の水酸化ナトリウムを加えて 6.5 に調整した。ほぼ 50℃の水の 44.7 ml を少しづつ加え、pH を 10% の酢酸水溶液の添加により 4.5 に調整した。急速に 5 分間かきまぜた後、混合物をほぼ 15℃で外部の氷／水浴で冷却し、6.6 ml のグルタルアルデヒドを滴々加え、かきまぜを 15 分間続いた。この時間において、エッペンバッテ、ホモ・ミキサーの代わりに普通の羽根型実験室用かきまぜ機を用い、けん引板を一度かきまぜた。けん引板を 74.7 g の蒸留水を加えて調整した。

C. 部分において調節した原料のマイクロカプセルを紙のシート上にほぼ 0.015 インチ (0.038 mm) の厚さに被覆し、被覆した紙を空

特開昭55-33473(35)

タンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔(2-テニル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔(1-メチル-2-ビロリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔(3-インドリル)(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成した。

実施例230

感圧マイクロカプセル化コピー系における色形成成分として前の実施例に記載した式XVおよびXVIの化合物の実用性を、実施例1の化合物の〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチ

ルフェニルスルホニル)〕メタンの感圧マーキング紙中に混入し、試験することによって説明する。試験紙は米国特許4,000,087に記載する方法によつて製造した。

A. 87～89%の加水分解率を有する商業的に供給されるポリビニルアルコール5.9gと水25.0mlとの混合物を、透明な溶液が得られるまで、加温した。室温に冷却後、4.0mlの水を加えた。

B. 41.8gのジブチルフタレート中で5.9gの商業的に供給されるエピクロロヒドリン/ビスクエノールA型固体エポキシ樹脂を、透明溶液が生ずるまで混めることによつて、第2溶液を調製した。わずかに冷却後、3.0gの、上の実施例1に記載するようにして製造した、3.0gの〔(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)(4-ジメチルアミノフェニル)(4-メチルフェニルスルホニル)〕メタシを加え、固けるまでかきまぜた。

C. 9.7gのテレフタロイルクロライドと47.3

gのジブチルフタレートとの混合物を、透明な溶液が生ずるまで、加熱し、次いで室温に冷却した。D. 上の部Bからの塗料樹脂溶液と、上の部Cからのテレフタロイルクロライド溶液と一緒に混合し、上の部Aからのポリビニルアルコールへゆづくり加え、可変速度の0.5馬力のエフベンバッテ・ホセーミキサー(Gifford-Wood Co., Hudson, N.Y.)で30～40の印加電圧において、けん渦エマルジョンの粒子の大きさが直径5ミクロンになるまで、振幅1分間乳化した。生ずるエマルジョンを、可変速度の機械的かきまぜ液を備える適当な容器へ50.0mlの水洗浄液と一緒に移した。かきまぜながら、このエマルジョンに、33.0mlの水中に溶けた2.9gの炭酸ナトリウムと5.5gのジエチレントリアミンとを含有する溶液を徐々に加えた。生ずるけん渦液を室温では18時間かきまぜた。1.5gの炭酸ナトリウム水溶液を添加してpHを7～7.5に調整し、かきまぜを経理6時間続けた。けん渦液の合計重量を、必要に応じて水を添加して、474gに調

特開昭65-33473(3)

整した。

B. 上の部Dで調製した原料のマイクロカプセルを、紙シート上に、#6の針金を導いた棒を用いて被覆し、被覆した紙を空気乾燥した。こうしてマイクロカプセル化した無色の前駆物質で被覆した紙をマニホールド系中の一番上のシートとして、電子受容型の色現像剤で被覆した商業的に入手できる受容シートの被覆した側面と接触させて被覆した側面を配置することによって、組み合わせた。さらに詳しくは、フエノール樹脂で、また酸性粘土で、被覆した紙をこの試験において使用した。次いで像を鉛筆で、その裏面にマイクロカプセル化した無色の前駆物質を有する一番上のシート上に描くと、影響を受けたマイクロカプセルは開裂し、これにより該マイクロカプセルにより保持された無色の前駆物質の溶液は流れて受容シート上の色現像剤と接触し、このとき青黒-黒色の像がただちに形成した。現像された像はすぐれた着色力とさわめてすぐれたゼログラフコピー能力の特性を示した。

像を生成し；そして実施例39の生成物の〔〔4-メチルアミノフェニル〕(2-エトキシ-4-ジエチルアミノフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは、青色の像を生成した。

実施例23.1

熱マーキング系における色彩成分として前の実施例に製造法を記載した式I、XI、XVおよびXVIの化合物の实用性を、実施例1の化合物の〔〔1-エチル-2-メチル-3-インドリル〕(4-ジメチルアミノフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンを感熱マーキング紙中に混入し、試験することによって評価する。試験紙は米国特許3,539,375に記載する方法に類似する方法で製造した。

A. 2.0 gの〔〔1-エチル-2-メチル-3-インドリル〕(4-ジメチルアミノフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタン、8.6 gのポリビニルアルコール(加水分解率は99%)の10%の水溶液、3.7 gの水および

前述のように製造した被覆した系において評価し、試験すると、実施例1の生成物の〔〔2-フラニル〕(1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例19の生成物の〔〔2-チエニル〕(1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例8の生成物の〔〔1-メチル-2-ビロリル〕(1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは黄色の像を生成し；実施例21の生成物の〔ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；そして実施例22の生成物の〔〔3-インドリル〕(1-エチル-2-メチル-3-インドリル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンはオレンジ色の像を生成し；実施例6の生成物の〔ビス(4-ジメチルアミノフェニル) (4-メチルフェニルスルホニル)〕メタンは青色の

3.16 gの16分の1インチ(15.9 mm)の直径のジルコニア磨削ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ供給した。振とうを1時間行つた。次いでジルコニア磨削ビーズを、混合物の底40あるいの通過により、除去した。

B. 同様に、9.6 gの4,4'-イソブロピリジンジフェノール(ビスフェノールA)、42.0 gのポリビニルアルコール(加水分解率は99%)の10%の水溶液、18.2 gの水および221.2 gの直径16分の1インチ(15.9 mm)のジルコニア磨削ビーズの混合物を、機械的振とう機中に配置した容器へ入れた。1時間振とうを行つた後、ジルコニア磨削ビーズを底40あるいの通過により除去した。

C. 2.1 gのAからのスラリーと42.9 gのBからのスラリーとを混合することによって、被覆紙被物を調製した。次いで混合物を紙のシート上に直径0.0015インチ(0.038 mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。被覆した紙をなめらかを平な表面にのせた紙の被覆

特開昭65-33473(37)

した銅面上にデザインを温度120℃に加熱した鉄筆でトレースすることによって、試験した。トレースしたデザインに相当するバイオレット色の像が直ちに発現した。

前述のように同製した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例19の生成物の[(2-ニル)-<1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度180℃でうす黄色の像を生成し；実施例2の生成物の[(1,2-ジメチル-3-インドリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度105℃で赤黒紫色の像を生成し；実施例21の生成物の[ビス(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度105℃でオレンジ色の像を生成し、そして150℃でバイオレット赤色の像を生成し；実施例8の生成物の[(1-メチル-2-ビロリル)-(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは

[(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは紫赤色の像を生成した。

実施例23.2

- A. 上の実施例23.1に記載するように、2.0gの実施例の生成物の[(3-インドリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンを8.6gのポリビニルアルコールの10%の水溶液と3.7gの水との混合物中で攪拌した。
- B. 9.8gの4.4'-イソブロピリジンジフェニール(ビスフェノールA)、42.0gの10%の水性ポリビニルアルコール、22.1gの水および221.6gの16分の1インチ(1.59mm)の直径のジルコニウム樹脂ビーズの混合物を温度1時間攪拌した。
- C. 2.1gのAからのスラリーと47.9gのBからのスラリーとを混合して被覆組成物を調製した。次いでこの混合物を紙のシート上に温度0.0015インチ(0.038mm)の厚さに均一に被覆し、被覆したシートを空気乾燥した。まめらかな平らな表面に配置した被覆した紙の被覆側面上に、ほ

メタンは温度100℃で赤黒オレンジ色の像を生成し；実施例10の生成物の[(2-フエニル-3-インドリル)-(4-ジメチルフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度100℃で青色の像を生成し；実施例38の生成物の[(4-ジメチルアミノフェニル)-(4-N-エチル-N-ベンジルアミノフェニル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度160℃で空色の像を生成し；実施例49の生成物の[(4-クロロフェニル)-(1-メサル-2-ビニール)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは毛び色の像を生成し；実施例51の生成物の[(4-メトキシフェニル)-(1-メチル-2-ビロリル)-(ベンゼンスルホニル)]メタンは150℃でオレンジ色の像を生成し；実施例55の生成物[(2-テエニル)-(1-メチル-2-ビロリル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは150℃においてピンク味かつ色の像を生成し；そして実施例57の生成物の[(9-エチル-3-カルバゾリル)-(1-メチル-2-ビ

リル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは紫赤色の像を生成した。

上のようく製造した熱マーキング紙において評価および試験すると、実施例3の生成物の[(1-エチル-2-メチル-3-インドリル)-(メチル)-(4-メチルフェニルスルホニル)]メタンは温度130℃においてうすいぶどう色の像を生成した。

特許出願人 スターリング・ドラッグ・インコーポレーテッド

代理人 弁理士 勇 晴 三郎
(外2名)

特開昭55-33478 (33)

第1頁の続き

①Int. Cl. ^a	識別記号	序内整理番号
(C 07 D 401/06 209/00 213/00)		
(C 07 D 405/06 209/00 307/00)		
(C 07 D 409/06 333/00 209/00)		
(C 07 D 455/04 207/00)		

優先権主張 ②1979年6月14日③米国(US)
④48599

⑤発明者 ウイリアム・モ・ウエイ・ハン
アメリカ合衆国オハイオ州シン
シナチ・ミルクリフ・ドライブ
9176